

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001370368

WPI Acc No: 1975-20004W/197512

Piezoelectric potassium sodium niobate ceramics - iron or cobalt oxides
are added to improve sinterability and electromech coupling coefft

Patent Assignee: NIPPON ELECTRIC CO (NIDE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|--------|------|
| JP 49100600 | A | 19740924 | | | 197512 | B |
| JP 81012031 | B | 19810318 | | | 198115 | |

Priority Applications (No Type Date): JP 7312286 A 19730130

Abstract (Basic): JP 49100600 A

Piezoelec. ceramics based on $K_xNa_{1-x}NbO_3$, where $0.02 \leq x \leq 0.5$, contain 0.02-0.5 wt. % Fe₂O₃ and (or) Co₂O₃. The addn. of Fe and(or) Co oxides improves the sinterability and electromech. coupling coeff. (kr) of the ceramics and lowers the dielec. loss (tan delta). The ceramics also have small dielec. const. (E), and thus they are useful as the electromech. coupling devices for high frequency applications. In an example, appropriate amts. of Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅ and Fe₂O₃ were ball-milled well in abs. alc., the mixt. was then dried, fired at 800-900 degrees, crushed, press moulded at 700 kg/cm², and sintered in air at 1320 degrees to give 90.02Na_{0.98}NbO₃ ceramics contg. 0.05 wt. % Fe₂O₃. The ceramics discs (1mm thickness) were then provided with Ag electrodes, and polarized in 100 degrees oil at 3.4 kV/mm (1 hr). The kr, E, tan omega, and mech. quality factor values of the piezoelec. ceramics at 24 hrs after polarization were 10.2, 128, 2.0, and 672 resp., vs. 7.1, 145, 7.2, and 690, resp., for a control without Fe₂O₃. The kr and tan omega values showed very small fluctuation. The E and tan omega were measured at 1 kHz.

Derwent Class: L03

International Patent Class (Additional): C04B-035/00; H01B-003/12;
H01L-041/18

⑱特許公報(B2) 昭56-12031

⑲Int.Cl.³H 01 L 41/18
C 04 B 35/00
H 01 B 3/12

識別記号

101

府内整理番号

7131-5F
7417-4G
7216-5E

⑳㉑公告 昭和56年(1981)3月18日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

㉒圧電性磁器

㉓特 願 昭48-12286

㉔出 願 昭48(1973)1月30日
公 開 昭49-100600

㉕昭49(1974)9月24日

㉖発明者

米沢正智
東京都港区芝五丁目33番1号日本
電気株式会社内

㉗発明者 大野留治

東京都港区芝五丁目33番1号日本
電気株式会社内

㉘出願人 日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目33番1号

㉙代理人 弁理士 内原晋

㉚特許請求の範囲

1 KNbO₃-NaNbO₃で構成される固溶体組成物を主成分とし、これを K_xNa_{1-x}NbO₃ で表わしたとき、0.02 ≤ x ≤ 0.5 なる組成範囲内に 20 おいて酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化コバルト(Co₂O₃)のうちから一つ以上の酸化物を重量比で 0.02% 以上 0.5% 以下含有せしめることを特徴とする圧電性磁器。

㉛発明の詳細な説明

本発明は誘電率が低く、誘電損失(tan δ)や電気機械結合係数が改善された圧電性磁器にかかり、その主目的とするところは、高周波での電気機械変換素子を提供することにある。

本発明の圧電性磁器はニオブ酸カリウム(KNbO₃)-ニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)系固溶体に副成分として酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化コバルト(Co₂O₃)を含有せしめた固溶体で構成される。

従来圧電性磁器物質として、チタン酸バリウム系磁器、およびジルコン・チタン酸鉛系磁器が実用に供されている。特にジルコン・チタン酸鉛系

磁器は電気機械結合係数(k_r)および誘電率(ε)が大きく、電気機械変換素子として多方面で利用されている。ところで近年、電子装置や電子回路の発達から高周波、特に 10 MHz 以上での電気機械変換素子が強く要望されるようになつて来た。しかしながらジルコン・チタン酸鉛磁器やチタン酸バリウム磁器においては電気機械結合係数の大きいものは、誘電率も大きく、高周波回路での使用は困難であつた。

10 これら問題を解決する組成物として KNbO₃-NaNbO₃ 系固溶体が見い出されている。例えばジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・セラミック・ソサエティ誌 [L. Egerton and Dolores M. Dillon, "Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate" Vol. 42, No. 9 (1959) pp. 438~442] がある。

しかししながらこの組成物は、わずかな組成比変動や焼結体の密度差により、大幅な特性値の変動が生じる。従来これらの欠点を除去するために、例えば上記引例中に述べられているように、予備焼成粉末を炭酸カリウム(K₂CO₃)水溶液に浸して組成の調整を施す等の処理が行なわれていた。

しかし、製造法が煩雑化するために KNbO₃-NaNbO₃ 系固溶体磁器は、現在殆んど実用化されていない。

本発明はこれらの欠点を除いたもので、一定品質のしかも生産性に富む圧電性磁器を提供するものである。

30 すなわち本発明は KNbO₃-NaNbO₃ 系固溶体に酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化コバルト(Co₂O₃)のうちから選ばれた一つ以上の酸化物を副成分として含有せしめ、焼結性を容易にし、生産性を高め誘電損失(tan δ)を著しく減少せしめ、電気機械結合係数(k_r)を改善し、しかもこれらの特性のばらつき(変動幅)を小さくし、実用化に富む高周波用電気機械変換素子用材料に改善され

3.

4

ている。

次に本発明を実施例によつて具体的に説明する。実施例

本発明の磁器を得る出発原料として、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)⁵、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化コバルト (Co_2O_3) の各粉末を用いた。

各粉末を所定量秤量し、無水エタノールを用いてボールミルで混合した。混合粉末を乾燥後、800°Cないし1000°Cで予焼した。粉碎後700kg/cm²の圧力で成型し、1080°Cないし1320°Cで空気中において焼結した。得られた焼結磁器を1mmに切断し、銀電極を焼き付けて、100°Cの油槽中で3KV/mmないし4KV/mmの電界を1時間印加して分極した。

以上のように圧電的に活性化した後24時間放置し、圧電性を評価するために径方向振動における電気機械結合係数 (k_r)、機械的品質係数 (Q_m) を測定した。 k_r や Q_m の測定は、I.R.E. の標準回路の方法に従い、 k_r の値の計算は共振および反共振周波数から計算する方式のものを採用した。誘電率および誘電損失 ($\tan \delta$) は、1KHz で測定した。

$KNbO_3 - NaNbO_3$ 固溶体を $K_xNa_{1-x}NbO_3$ と表わした時の x の値と副成分である酸化鉄 (Fe_2O_3) や酸化コバルト (Co_2O_3) の添加量の代表的な値と、 k_r 、 Q_m 、 ϵ 、 $\tan \delta$ および k_r と $\tan \delta$ の特性値変動を(最大値)ー(最小値)で評価し第1表に示す。

• 15

第 1 表

| % | 組成 | | | 焼成度 (°C) | k_r | k_r の 変動幅 | Q_m | ϵ | $\tan \delta$ | $\tan \delta$ の 変動 幅 |
|-----|------|-----------|------|-------------|-------|----------------|-------|------------|---------------|-------------------------------|
| | x | 添加物 | 添加量 | | | | | | | |
| 1 * | 0.02 | — | — | 1330 | 7.1 | 3.2 | 690 | 145 | 7.2 | 2.8 |
| 2 | " | Fe_2O_3 | 0.05 | 1320 | 10.2 | 0.9 | 672 | 128 | 2.0 | 0.3 |
| 3 | " | Co_2O_3 | 0.05 | 1320 | 10.1 | 0.8 | 665 | 125 | 2.2 | 0.3 |
| 4 * | 0.05 | — | — | 1310 | 15.3 | 4.0 | 560 | 140 | 7.7 | 2.3 |
| 5 | " | Fe_2O_3 | 0.10 | 1290 | 18.9 | 0.6 | 542 | 118 | 2.0 | 0.3 |
| 6 | " | Co_2O_3 | 0.10 | 1290 | 19.2 | 0.8 | 565 | 115 | 1.9 | 0.2 |
| 7 * | 0.10 | — | — | 1230 | 16.5 | 4.2 | 480 | 153 | 7.5 | 2.5 |
| 8 | " | Fe_2O_3 | 0.10 | 1210 | 20.8 | 0.8 | 474 | 132 | 1.9 | 0.2 |
| 9 | " | Co_2O_3 | 0.10 | 1210 | 20.5 | 0.9 | 497 | 128 | 1.8 | 0.2 |
| 10* | 0.20 | — | — | 1170 | 20.3 | 4.0 | 290 | 268 | 4.5 | 1.0 |
| 11* | " | — | — | 1180 | 22.8 | 4.5 | 302 | 259 | 6.6 | 1.2 |
| 12* | " | — | — | 1190 | 19.9 | 5.0 | 258 | 272 | 9.0 | 2.0 |
| 13 | " | Fe_2O_3 | 0.02 | 1170 | 24.6 | 0.9 | 320 | 235 | 2.5 | 0.7 |
| 14 | " | — | 0.05 | 1160 | 25.6 | 0.5 | 813 | 220 | 2.1 | 0.2 |
| 15 | " | — | — | 1170 | 25.9 | 0.8 | 350 | 221 | 1.9 | 0.2 |
| 16 | " | — | — | 1180 | 24.3 | 1.3 | 300 | 230 | 2.9 | 0.4 |
| 17 | 0.20 | Fe_2O_3 | 0.10 | 1170 | 24.9 | 0.8 | 307 | 228 | 1.9 | 0.2 |
| 18 | " | Co_2O_3 | 0.10 | 1160 | 24.6 | 0.6 | 370 | 221 | 1.9 | 0.2 |
| 19 | " | — | — | 1170 | 24.9 | 0.8 | 370 | 222 | 1.7 | 0.2 |
| 20 | " | — | — | 1180 | 23.9 | 1.2 | 380 | 229 | 2.9 | 0.5 |
| 21* | 0.50 | — | — | 1110 | 32.0 | 6.0 | 120 | 460 | 8.7 | 2.5 |
| 22 | " | Fe_2O_3 | 0.30 | 1100 | 39.0 | 0.4 | 169 | 418 | 1.9 | 0.2 |
| 23 | " | — | 0.50 | 1080 | 34.1 | 0.6 | 182 | 429 | 2.6 | 0.4 |
| 24 | " | Co_2O_3 | 0.20 | 1100 | 37.2 | 0.4 | 167 | 405 | 1.7 | 0.2 |
| 25 | " | — | 0.40 | 1080 | 34.5 | 0.6 | 178 | 416 | 2.5 | 0.4 |

注) *に*を付したものは本発明に含まれない組成物である。

5

第1表をみれば明らかなように、副成分として酸化鉄(Fe_2O_3)や酸化コバルト(Co_2O_3)を含有せしめれば、電気機械結合係数を増大させ、誘電率(ϵ)を小さくせしめ、誘電損失($\tan \delta'$)を著しく減少せしめ、高周波用電気機械変換素子として優れた圧電性磁器に改善されている。

しかも特性値変動幅も著るしく小さな値に改善されている。

また第1表の $\#10 \sim 12$ と $\#15 \sim 16$ ないしは $\#18 \sim 20$ とを比較すれば明らかに本発明の組成物は焼成温度による特性変化が著しく小さい。

この事実は、生産時における品質の均一化を計れるものであり、量産性に富む材料となつていている。

本発明の $K_xNa_{1-x}NbO_3$ 系組成物で x の値を 0.02 以上 0.5 以下に限定したのは x が 0.02 未満では圧電性が小さくなり、 x が 0.5 を越えると圧電性が低下すると共に誘電率が大きくなるた

6

めである。また副成分添加物である酸化鉄(Fe_2O_3)や酸化コバルト(Co_2O_3)を 0.02 重量%以上 0.5 重量%以下に限定したのは、 0.02 重量%未満では特性改善の効果が小さいためであり、 0.5 重量%を越えると、電気機械結合係数(k_r)が低下し、誘電損失($\tan \delta'$)が大きくなるためである。

なお本実施例では主成分原料として炭酸塩および酸化物を使用したが、高温で容易に分解する¹⁰酸塩や水酸化物等を使用してもよい。また副成分として本実施例では酸化鉄として Fe_2O_3 を、酸化コバルトとして Co_2O_3 を使用したが、酸化鉄として FeO , Fe_2O_4 を、酸化コバルトとして CoO , Co_3O_4 等を用いてよいのは勿論である。¹⁵ Fe_2O_3 , Co_2O_3 以外を用いる場合には使用する副成分を Fe_2O_3 , Co_2O_3 の重量に換算して必要な重量だけを含有せしめればよい。